

Металлсодержащие материалы производства цветных металлов

5.1. Краткая характеристика номенклатуры цветных металлов и ресурсов вторичного сырья

Большая часть химических элементов представлена металлами. Лишь незначительную долю составляют металлоиды: углерод, кремний, сера, фосфор, газы — всего порядка 17 элементов. Промышленная номенклатура металлов в настоящее время включает до 75 наименований. За малым исключением (железо, хром, марганец) все они относятся к группе так называемых цветных металлов. Последние, в зависимости от физико-химических свойств, масштабов производства и потребления, делят на пять групп:

тяжелые (медь, никель, цинк, свинец, олово);

легкие (алюминий, магний, титан, кальций, натрий, калий);

малые (мышьяк, сурьма, висмут, кобальт, кадмий, молибден, вольфрам, ртуть);

благородные (золото, серебро, платина и другие металлы платиновой группы: палладий, рутений, осмий, родий, иридий);

редкие — до 40 элементов.

Редкие металлы, в свою очередь, составляют пять подгрупп:

легкие редкие (литий, бериллий, рубидий, цезий);

рассеянные (галлий, индий, таллий, германий, рений);

тугоплавкие (цирконий, гафний, ниобий, тантал);

редкоземельные (лантан и лантаноиды);

радиоактивные (радий, полоний, уран, все актиниды, включая трансурановые элементы).

Тяжелые (плотность 7-11 г/см³) и легкие (<4 г/см³) металлы составляют, как правило, основу крупнотоннажных производств с ежегодным объемом продукции в несколько сотен тысяч тонн на одном предприятии. В 1999 г. их выпуск в мире и России достигал, млн т: медь рафинированная — 14,3 (0,65); никель — 1,1 (0,23); цинк в чушках — 8,0 (0,18); свинец рафинированный — 6,0 (0,26); олово рафинированное — 0,3 (0,1); алюминий первичный — 23,3 (3,3).

Малые цветные металлы во многих случаях сопутствуют тяжелым, но масштабы их получения примерно на порядок ниже.

Мировое производство благородных и редких металлов для отдельных элементов составляет обычно от нескольких десятков до нескольких тысяч т/год.

Отметим, что значительная доля благородных и большая часть редких металлов, например золото, серебро, платина, галлий, германий, извлекаются как попутные при получении тяжелых и легких металлов. Вклад сопутствующих элементов в стоимость основной продукции цветной металлургии достигает 25%.

В соответствии с изложенным, доминирующие объемы подлежащих утилизации материалов возникают при производстве тяжелых цветных металлов (кроме олова) и алюминия.

Отметим также, что доля отходов в общих сырьевых ресурсах цветной металлургии значительно больше, чем в черной. Полагают, что в среднем каждая третья тонна цветных металлов производится из лома и отходов (Худяков... 1985). В этой так называемой вторичной металлургии масса отходов в сырье достигает 60%, в том числе свыше 43% цветного лома. В производстве отдельных цветных металлов и сплавов она составляет, %: медь, латунь, бронза — 55, никель — свыше 40%, цинк и свинец — до 80, алюминий — до 75.

Значительное внимание, уделяемое переработке вторичного сырья в цветной металлургии, объясняется тем, что оно заметно богаче по извлекаемым элементам, чем руды и концентраты, практически не содержит пустой породы. Присутствующие в нем химические соединения обычно просты по составу, а ассортимент их уже. Все это обуславливает существенное снижение затрат на получение товарной продукции из вторичного сырья, в частности сокращение удельного расхода энергии в несколько раз в сравнении с производством из природных материалов.

Сбор отдельных металлов и сплавов на их основе достигает от теоретически возможного, %: 40-50 для алюминия, свинца, никеля, свыше 60 для меди, 75 для тугоплавких элементов, 15 для цинка. Вовлечение некоторых изделий во вторичную переработку еще более высоко, составляя, например, 98% для пусковых аккумуляторов, 80-90 — для свинцовых листов и 70-80% для свинцовых труб.

Если при переделе сырья в первичной цветной металлургии металлы теряются в основном со шлаком и неуловленной пылью, то во вторичной металлургии при правильно выбранной технологии доля этих потерь существенно снижается.

В данном разделе рассмотрены практически все технологии переработки отходов в наиболее крупнотоннажных производствах цветной металлургии, включая методы извлечения металлов из богатых шлаков, выступающих в качестве самостоятельных источников сырья.

5.2. Metallургия тяжелых цветных металлов

5.2.1. Производство меди

5.2.1.1. Переработка рудного сырья

Из медных руд и концентратов в настоящее время наряду с целевым металлом извлекается еще около 20 элементов, в том числе цинк, свинец, никель, олово, золото, серебро, платина и платиноиды, молибден, кобальт, кадмий, селен, теллур, германий, рений.

Основным способом получения меди из рудного сырья является пирометаллургический. Он включает обжиг концентратов, плавку огарка на штейн, состоящий преимущественно из сульфидов меди и железа, его конвертирование с получением черновой меди, огневое и электролитическое рафинирование последней.

Все стадии производства черновой меди сопровождаются выходом газов, пылей и относительно бедных шлаков, при огневом и электролитическом рафинировании образуются богатые по меди рафинировочные шлаки, медеэлектролитные шламы и другие некондиционные материалы. Для каждого из этих отходов предложены свои способы переработки.

Наиболее разнообразны газы, особенно по содержанию сернистого ангидрида (табл. 5.1), и пыли производства черновой меди (табл. 5.2). Их состав определяется способом переработки шихты, температурой процесса, скоростью газовых потоков, конструкцией агрегатов, иными факторами.

Пыли в значительной степени, до 10 раз в сравнении с исходным сырьем, обогащены редкими, особенно рассеянными, элементами, сопутствующими большинству медных руд.

Выход пылей в различных процессах, %: обжиг в многоподовых печах — 8-10; обжиг в кипящем слое — до 40; шахтная рудная плавка — 3-4; отражательная плавка огарка на штейн — 2-4; конвертерная плавка на черновую медь — 4-6.

По крупности пыли различных стадий переработки на черновую медь могут быть разделены на грубозернистые и тонкодисперсные. К первым относятся материалы из пылесадительных камер, циклонов, газоходов, ко вторым — улавливаемые при тонкой пылеочистке (рукавные фильтры и электрофильтры) или осаждаемые в удаленных участках газоходной системы.

Табл. 5.1

Характеристика технологических газов на различных стадиях
переработки первичного медьсодержащего сырья

Источник газо- и пылевыведений	На выходе из металлургического агрегата			Средний размер частиц после тонкой очистки, мкм
	температура, °С	запыленность, г/м ³	содержание, %	
Обжиговые печи: многоподовые кипящего слоя	500-600	35-40	6-9 SO ₂	4
	650-800	35-40	0,1-0,3 SO ₃ ; 12-15 SO ₂	4
Шахтные печи	350-500	10-15	4-55 SO ₂	6
Электropечи	400-700	10-15	1,8- 4 SO ₂	—
Печи взвешенной факельной плавки	1300	40	10-14 SO ₂ ; 0,05-0,07 SO ₃	—
Печи кислородной факельной плавки	1300	до 450	≤ 90 SO ₂	—
Отражательные печи	1200-1300	5-12	1-2,5 SO ₂ ; 0,1 SO ₃ ; 7,07 CO ₂	1,5-2
Конвертеры	900-1000	—	6-12 SO ₂	1,0-1,5
Сушилки концентратов и гранул	100-250	—	0,2-0,4 SO ₂ ; 3,1 CO ₂ ; 0,3 CO	3-5

Грубодисперсные пыли обжига, плавки на штейн и черновую медь по составу мало отличаются от исходной шихты данных переделов. В большинстве случаев они могут быть возвращены в качестве оборотных продуктов в тот или иной процесс. Обычно для этого используют два основных способа.

В соответствии с первым, пыль гранулируют или брикетируют, а затем переплавляют в электropечи с получением штейна, отвальных шлаков и возгонов. Штейн перерабатывают в конвертерах, возгоны — гидрометаллургическими способами. По этой схеме из пыли извлекается 73-95% меди, 88,0 и 86,5% цинка и кадмия соответственно.

Таблица 5.2

Состав пылей на различных стадиях переработки
первичного медьсодержащего сырья, %

Пыль	Cu	Zn	Pb	Cd	$\frac{Se}{Te}$ и	In	Tl	Ga
Обжиговые печи	8,0	4,8	2,0	0,04	0,009	0,003	0,0007	—
Грубая шахтных печей	2,5-3,0	6,0-8,0	0,15-0,25	0,01-0,02	0,001-0,036	0,002-0,004	0,0005-0,0018	0,0015
Тонкая шахтных печей	1,5-1,8	18-24	6,0-8,0	0,2-0,3	0,01	0,003-0,005	0,002-0,004	—
Грубая отражательных печей	4,5-5,5	12-15	2,5-3,5	0,08-0,1	0,02-0,04	0,001-0,005	0,01-0,02	—
Тонкая отражательных печей	2,0-2,1	21-25	5-15	0,2-0,3	—	0,008-0,010	0,06-0,07	—
Грубая конвертеров	20-24	3,5-4,0	2,0-3,0	0,04-0,3	0,01-0,06	0,001-0,1	0,001-0,1	0,0015
Тонкая конвертеров	2-3	10-15	10-15	0,25-0,35	0,09	0,003	0,001	0,004

Второй способ предусматривает подачу грубодисперсной пыли в плавильную печь совместно с шихтой либо вдувание ее воздухом или кислородом через форсунки (фурмы) в плавильную зону.

Для тонких пылей обычна следующая принципиальная схема их переработки:

возгонка летучих составляющих пылей при 1250-1300°C в присутствии углеродистого восстановителя (примерно 40% от массы пыли);

извлечение из возгонов всех основных ценных составляющих гидрометаллургическими методами;

плавка остатков от возгонки в медеплавильных печах с извлечением из них меди и благородных металлов.

Для возгонки пригодны различные агрегаты: вращающиеся печи, электропечи, конвертеры. Первые применяют для достаточно тугоплавких пылей, не образующих жидкой фазы при нагревании. Для легкоплавких пылей используют электропечи или конвертеры.

Процесс возгонки пылей в конвертере впервые в мировой практике был освоен Кировградским медеплавильным заводом в начале 40-х гг. 20 в. (метод пироселекции). В соответствии с ним в конвертер заливают некоторое количество штейна и на него загружают пыль. Восстановительные условия для возгонки летучих соединений создают, вдувая через фурмы конвертера угле-воздушную смесь. Упрощенный вариант

технологии, если отсутствуют специальные установки для приготовления и вдувания угле-воздушной смеси, предусматривает применение кокса в качестве восстановителя. Его загружают в конвертер послойно с пылью. Выход возгонов колеблется в пределах 17-25%. В них переходит, %: по 96-99 свинца, цинка, кадмия, 92-94 таллия, 70-80 индия, 70-90 селена и теллура. Возгоны содержат, %: 35-40 Zn, 15-25 Pb, 1,5 Cd. Кроме того, в них находится, г/т: 110 In, 150 Tl, по 1000-1200 Se и Te.

Остаток пироселекции представляет собой массу, содержащую до 70-80% Cu. Ее переливают в другой конвертер для продувки на черновую медь.

Для материалов столь сложного и переменного состава, какими являются возгоны, не может быть предложен какой-либо универсальный способ их переработки. Последняя предусматривает разнообразные технологические схемы. Обычно имеется в виду гидрометаллургическое направление утилизации возгонов:

извлечение полезных составляющих селективными осадителями, позволяющими выделить необходимый элемент независимо от присутствия других;

дробное (стадиальное) осаждение соединений;

ионный обмен между осадком и раствором в режиме противотока;

извлечение ценных компонентов ионитовыми смолами;

жидкостная экстракция.

При использовании гидрометаллургических процессов в раствор поступает 95-97% Zn, 84 — Cd, 87 — Cu и 90% Re, которые далее разделяют вышеотмеченными способами. Из осадка после выщелачивания извлекают флотацией до 60% содержащегося в пыли свинца. Полученный продукт отправляют на свинцовоплавильные заводы.

Шлаки плавки на штейн и конвертирования обезмеживают. В частности, на крупнейшем в мире заводе «Чиквикамата» (Чили) медь из шлаков извлекают и пиро-, и гидрометаллургическими способами: обеднительной плавкой, флотацией, кислотным выщелачиванием.

На обеднительную плавку поступают конвертерные шлаки с 6-10% Cu и 16-24% Fe₃O₄. Из них получают штейн с 65-75% Cu и шлак, содержащий, %: 0,8-1,8 Cu, 47 Fe₃O₄, 28-32 SiO₂. Извлечение меди в штейн составляет 80-90%.

Однако шлак обеднительной плавки не является отвальным и совместно со шлаком плавки во взвешенном состоянии (1,8-2,5% Cu, 10-14% Fe₃O₄) направляется на медленное охлаждение (8-16 ч в зависимости от принятой технологии), дробление, измельчение и затем флотацию. Получаемые концентраты содержат 28-35% Cu при степени ее извлечения 70-80%.

Кислотное выщелачивание применяют на ОПУ, удаляя ~50% Cu из шлаков с ее содержанием 1,5-10%.

Использование всех методов обеднения шлаков позволило увеличить общее извлечение меди на заводе «Чиквикамата» до 98,3% (Acuna; Slag...).

Шлаки огневого рафинирования черновой меди при выходе 2-3% содержат до 50% Cu. Их, а также обмедненный кирпич, образующийся при эксплуатации анодных рафинировочных печей, отправляют на медеплавильные предприятия, где перерабатывают в конвертерах.

Несколько иной является практика использования рафинировочных шлаков Московского медеелектролитного завода. Их плавят в шахтной печи в составе шихт, содержащих шлаковый (15-20% Cu) и латунный лом, агломерат, флюсы (все по 15-25%) и 17% кокса. Продукт плавки — черновая бронза состава, %: 82-85 Cu; 4,5-5,0 Sn; 4,5-6,0 Pb; 5,5-7,0 Ni.

Отходами электролитического рафинирования анодной меди являются анодные остатки и шламы электролиза (соответственно 10-20 и 1% от массы анодов), а также отработанные электролиты.

Отработанные электролиты подвергают нейтрализации и выпариванию с кристаллизацией медного купороса. *Анодные остатки* переплавляют. *Шламы* разнообразного состава (например, %: 14 Cu, 35 Ag, 0,6 Au, по 3-5 Se и Te, а также по 0,5-5,5 Pb, Bi, Sb, As) перерабатывают с извлечением прежде всего золота, серебра, селена и теллура (*Комплексная...*).

5.2.1.2. Утилизация вторичных материалов

К медьсодержащему вторичному сырью относят материалы, имеющие не менее 3% Cu. Большую часть его (свыше 80%) примерно в равных частях расходуют на производство черновой меди и литейных сплавов, преимущественно бронзы, остальное используется для получения деформируемых сплавов, особенно латуни (15-20%) и химических соединений (до 3%).

В переработку обычно поступают лом гражданской и военной отраслей промышленности; высечки, стружка, опилки цветных металлов и сплавов; концы проводов, рвань и путанка кабельного производства; литниковые прибыли, шлаки, изгарь, сорá и формовочная земля цехов цветного литья; печные выломки и козлы с содержанием меди 8-12%.

Материалы следует предварительно сортировать по составу и крупности, в том числе вручную, при необходимости сепарировать и обогащать. Другие стадии подготовки могут включать удаление масел, резку, прессование и пакетирование крупногабаритных изделий

(разд. 4.4.2). Сыпучие материалы, например сора и мелкие фракции шлаков, спекают, часто с флюсами, на агломерационных машинах.

После подготовки отходы распределяют по различным плавильным агрегатам. Медная и латунная стружки, а также лом изделий из биметалла, как правило, поступают в конвертер для переплава. Крупнокусковые отходы направляются на восстановительную плавку в шахтные печи, являющиеся основным звеном всей схемы получения черновой меди. Эти агрегаты относительно невелики по размерам (сечение в области фурм 3-10 м², высота 10-12 м).

Шихту шахтной плавки составляют загрязненные латуни, агломерат, содержащий цветные металлы в металлической и оксидной формах, биметаллические отходы со значительным содержанием железа, оборотные шлаки с включениями меди и других элементов в различном виде. Флюсами служат известняк и биметалл. Железо последнего восстанавливает силикаты цветных металлов, разрушает ферриты и обеспечивает шлаки с расчетным содержанием закиси железа.

Цель шахтной плавки состоит в восстановлении меди, олова, свинца и цинка из их оксидов с возгонкой двух последних металлов, отделение железа и других компонентов с переводом их в шлак. Процесс ведется при расходе кокса 12-14% и максимальной температуре (горн печи) в пределах 1200-1300°С.

Продуктами плавки являются сплав на медной основе (черная медь), шлак, грубая и тонкая пыли (табл. 5.3). Штейн, вследствие малого количества серы в загружаемых материалах, не образуется. Выход продуктов от массы шихты, %: черная медь — 30-33, шлак — 53-57, грубая пыль — 3-4, тонкая пыль — 5-10.

В результате в черную медь извлекается 97,0-97,6% Cu. Цинк на 45-55% переходит в возгоны, свыше 30% его удаляется в шлаки, 12-15% остается в черной меди, до 15% составляют потери с газами. На стадии конвертирования черной меди до 85% перешедшего в нее цинка поступает в возгоны. Свинец на 60-65% концентрируется в черной меди, остальное его количество примерно поровну распределяется между шлаком и пылями. Около 65-70% олова переходит в черную медь, 25-30 — в шлак и 2-4% — в пыль и газы.

Отметим основные направления утилизации продуктов шахтной плавки.

Черную медь перерабатывают в конвертере на черновую медь, которую подвергают огневому и электролитическому рафинированию. При этом, как правило, шлаки первого слива конвертера направляют в шахтную плавку, а второй слив, содержащий до 50% меди, возвращают в конвертер. В конвертерную пыль переходят цинк, олово, свинец.

Таблица 5.3

Состав продуктов шахтной плавки и конвертирования
вторичного медьсодержащего сырья (Худяков..., 1985)

Продукты	Cu	Zn	Sn	Pb	Ni	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃
Черная медь	80-87	2-6	0,7-1,8	1-2	0,5-3,0	—	—	2-4 ¹	—
Шлак	0,2-1,0	6-9	0,1-0,2	0,8-1,8	0,3-0,2	25-40	8-14	24-40	9-13
Грубая пыль	10-15	25-30	0,2-0,3	3-4	—	15-20	2-3	10-12	3-5
Тонкая пыль	0,1-0,6	65-70	0,3-0,8	4-5	—	—	—	—	—
Черновая медь	97,0-98,5	0,02	0,05-0,12	0,3-0,5	—	—	—	0,01 ¹	—
Конвертерный шлак	12-20	6-12	1,5-4,5	2-4	—	—	—	28-42	—
Тонкая конвертерная пыль	0,6-1,0	59-68	1,0-2,5	6-8	—	—	—	1,0-1,5	—

Примечание. Fe

Шлак шахтной плавки продувают в шлаковозгоночной печи смесью воздуха с пылеуглем, переводя цинк, свинец и олово в возгоны. Затем его переливают с добавкой пирита в отстойник, отапливаемый мазутом, для извлечения меди. К эффективному способу переработки шлаков относят и электротермический. Он позволяет извлекать в сплав медь, олово, свинец, переводить в цинк возгоны и получать отвальные шлаки, пригодные для изготовления строительных материалов или использования в качестве удобрений, содержащих микроэлементы.

Грубую пыль после окомкования утилизируют в качестве оборотного продукта в конвертерах или возвращают в шахтную печь.

Тонкая пыль шахтной и конвертерной плавки, представленная в значительной степени цинковыми возгонами, перерабатывается по различным схемам для извлечения цинка или используется в производстве цинковых красок.

В некоторых случаях шахтная плавка ориентирована на получение не черной меди, а *черной бронзы*. Исходными материалами служат оловянистые конвертерные шлаки (3,5-4,4% Sn), промышленный и бытовой лом меди и ее сплавов, биметаллические отходы, а также оборотные шлаки шахтной плавки на черную медь. Черная бронза содержит, %: 80-85 Cu; 5,5-6,5 Sn; 2,0 Zn. В нее переходит 97-98% Cu, 65-70 Pb и до 85% Sn.

В целом шахтная и конвертерная плавки обеспечивают достаточно высокое извлечение ряда металлов (медь, цинк, свинец, олово), однако неудовлетворительно извлекаются никель и кобальт. Последние на 70-80% переходят в черную, а затем черновую медь, из которой да-

лее практически не извлекаются и, кроме того, отрицательно влияют на процесс получения катодной меди. Тем не менее восстановительная шахтная плавка и конвертирование остаются основными методами переработки медьсодержащего сырья на черновую медь и бронзу. В них заложены значительные резервы улучшения технико-экономических показателей производства, в частности шахтной плавки, за счет применения воздуха, обогащенного кислородом до 25%, и дутья, подогретого до 350°C (Худяков... 1985 г.).

Наряду с пирометаллургическими для переработки медьсодержащего вторсырья в ряде случаев эффективны гидрометаллургические способы. Обычно они включают выщелачивание цветных металлов с последующим их выделением из раствора.

Наиболее распространены схемы выщелачивания с использованием серноокислых или аммиачных растворов. Они дешевы, селективны по отношению к отдельным цветным металлам и железу, легко регенерируются.

Серноокислотное растворение применяется для медной окалины и сплавов на медной основе. Оно реализуется в аппаратах с аэрационным или механическим перемешиванием, а также в автоклавах. Аммиачные растворы предпочтительнее для медьсодержащего сырья с повышенным содержанием железа и алюминия. Они неагрессивны и высоко селективны.

Для выделения металлов из растворов используются многие методы: цементация, электролиз, экстракция, сорбция, гидролиз, осаждение в виде сульфидов, солей, порошков металлов. Наиболее распространены экстракция и электролиз. Переработка вторичного железо-медного сырья по схеме выщелачивание-экстракция-электролиз позволяет получить экстракт, пригодный для электролиза. При работе по этой схеме пульпу медных или медно-цинковых порошков периодически выгружают из электролитных ванн и обрабатывают по известным технологическим схемам.

5.2.2. Получение никеля

Исходным сырьем для производства никеля в России служат окисленные никелевые руды Урала и сульфидные — Кольского полуострова и Таймыра. Последние в заметных количествах содержат также медь.

Схема производства никеля на уральских заводах сводится к подготовке и агломерации окисленных руд, восстановительно-сульфидирующей плавке их на никелевый штейн в шахтной печи, продувке штейна в конвертере на фэйнштейн, состоящий в основном из Ni_3S_2 , его окислительному обжигу до закиси никеля и ее восстановительной плавке на металл.

При использовании сульфидного сырья руды и концентраты при необходимости окусковывают и плавят в шахтных и электрических

печах. Получаемый медно-никелевый штейн в конвертере продувают на фанштейн. Последний подвергают операциям так называемого разделения, обычно приемами механического обогащения и последующей флотации. Это обеспечивает извлечение каждого из основных металлов в самостоятельные продукты: медный и никелевый сульфидный концентрат. Их переработка осуществляется стандартными способами. Так, медные концентраты плавят на штейн, который продувают на черновую медь с ее последующим огневым и электролитическим рафинированием. Никелевый концентрат подвергают обжигу и восстановительной плавке на анодный металл, отправляемый далее на электролитическое рафинирование (рис. 5.1).

Распространены также гидрометаллургические, в частности автоклавные, способы переработки сульфидного медно-никелевого сырья, исключая необходимость таких операций, как плавка, обжиг, электролиз.

Никелевые руды — комплексное сырье. В них есть кобальт, а сульфидные медно-никелевые руды, кроме этого, содержат металлы платиновой группы, золото, серебро, селен, теллур и другие элементы.

К металлургическим отходам производства первичного никеля относятся прежде всего пыли, образующиеся на всех стадиях переработки сырья. Имеются в виду уносы плавков на штейн, продувок на фанштейн, восстановительных плавков на анодный металл. Все они практически перерабатываются по тем же способам, что и пыли медеплавильных производств (разд. 5.2.1.1).

Другой существенный источник отходов — изделия из никеля и его сплавов после завершения жизненного цикла в народном хозяйстве. Их возврат на предприятия цветной металлургии заметно меньше, чем меди. Практически полностью никель теряется с предметами бытового обихода, в строительстве, автомобилестроении и других отраслях — всего свыше 40% производства. В значительной степени сырье для получения вторичного никеля поставляют предприятия машиностроения, электронной, химической, авиационной промышленности. На их долю приходится 30-35% потребляемого никеля.

Основную часть никелевых отходов утилизируют на заводах цветной металлургии. На них, как правило, отсутствуют специальные отделения для подготовки вторичных материалов к переработке. Она в этом случае сводится к их сортировке. В зависимости от химического состава, крупности и других факторов, далее их используют в шахтных и электрических печах, конвертерах. В конвертерах перерабатывают отходы, имеющие более 10% никеля, в шахтных агрегатах — при меньшем его содержании. В электропечах ведут плавку на аноды для последующего их рафинирования.

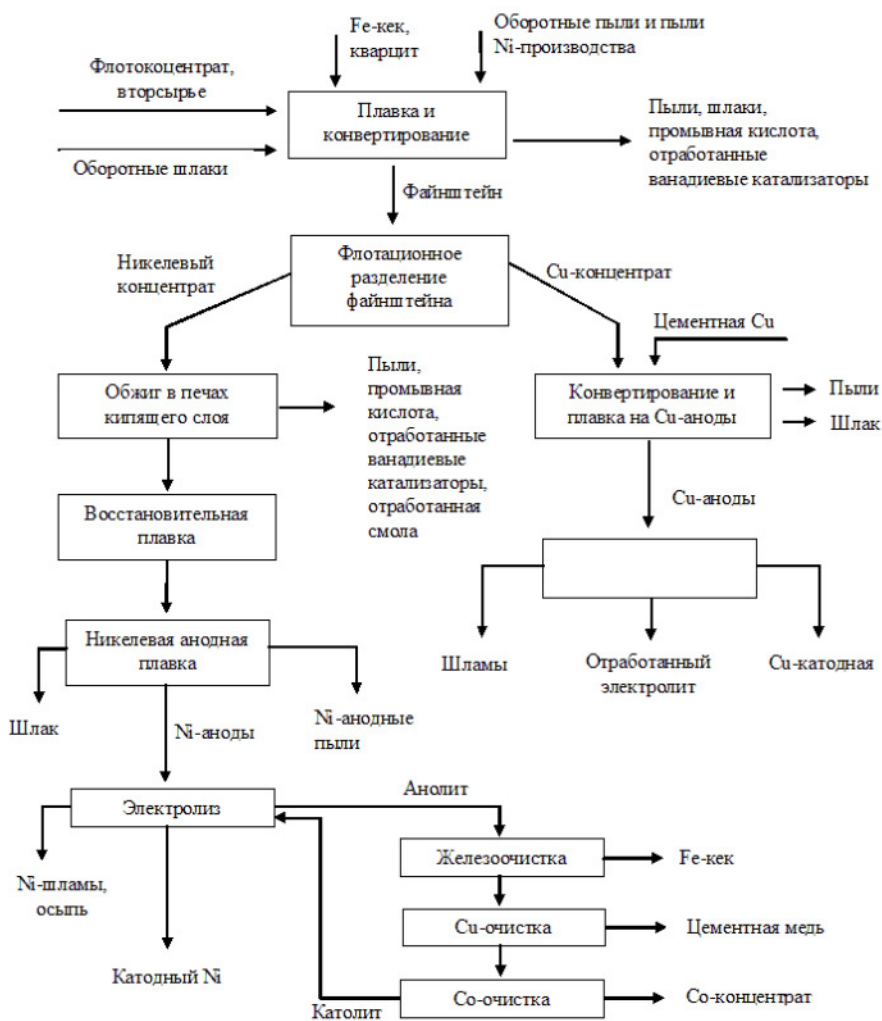


Рис. 5.1. Схема образования промышленных продуктов и отходов при переработке медно-никелевого сырья в Кольской горно-металлургической компании (Касиков)

Одним из основных предприятий по утилизации вторичных никельсодержащих материалов стандартными технологиями для первичного сырья является Побужский никелевый завод (ПНЗ). Из окисленных руд здесь получают ферроникель. Вторичное сырье предприятия представляет собой отходы, состоящие из прибыльной части блюмов и слябов, обрезки и стружки. Содержание никеля в них достигает 60%, кобальта — 4%.

На ПНЗ сложнoleгированное сырье перерабатывают в вертикальном конвертере с основной футеровкой, емкостью выше 100 т. При конвертировании за счет окисления примесей фэйнштейна, в том числе некоторой части железа, выделяется большое количество избыточного тепла, повышающее температуру процесса. На нужном уровне ее удерживают холодными присадками вторичного сырья.

При продувке хром, вольфрам и молибден в виде оксидов удаляются в шлак. Некоторое количество оксидов вольфрама и молибдена переходит также в возгоны. Никель и частично кобальт сульфидируются и концентрируются в сульфидных расплавах. При дальнейшей продувке значительная доля сульфидного кобальта окисляется и переходит в шлак вместе с железом и другими примесями.

Готовой продукцией является ферроникель, содержащий, %: 4-6 Ni; 1,0-2,0 C; 0,1 Cu; 1,5 Cr; 3-5 Si.

Общее извлечение никеля из вторичного сырья на ПНЗ при совместной переработке с первичной шихтой находится на уровне 91,5%, что значительно выше, чем только из первичных материалов. Стоимость никеля из отходов составляет примерно 60% от произведенного из руд.

Кроме схемы совместной переработки вторичного и первичного никельсодержащего сырья, в России (Режский никелевый завод) отходы утилизируют и в самостоятельной технологии. Предприятие, являясь основным пользователем отходов, перерабатывает, в частности, практически все железо-никелевые и никель-кадмиевые аккумуляторы.

Подготовка аккумуляторов включает несколько операций. Вначале их сортируют по типоразмерам и разделяют на блоки и корпуса. Блоки в заданных соотношениях шихтуют с кусковым ломом (обрезь, полосы, ленты и т.д.) толщиной до 6 мм и отправляют на прессование. Отдельно прессуют корпуса, неметаллические детали (сепараторы, прокладки), которые отгружают потребителям. Наряду с разделанным аккумуляторным и кусковым ломом прессуют также волнообразную и витую стружку.

Еще один вид отходов для Режского завода — легированные стали. Их состав, %: 3-60 Ni, до 15 Cr; 1,6-2,6 W; 1,5-3,5 Mo. Они представляют собой слитки и болванки, в виде кусков массой 1-50 кг их отправляют непосредственно в переработку. Последняя ведется в трех-

фазных ДСП емкостью до 60 т. Целевым продуктом плавки является гранулированный в воде ферроникель, содержащий, в зависимости от марки, не менее 20-40% Ni. Его выход составляет около 60% массы твердой шихты при расходе электроэнергии 6000 кВт·ч/т никеля и извлечении последнего 97,0%.

Состав шлаков электроплавки, %: 1-3 Ni, 29-30 Fe, 16-17 Cr₂O₃, 20-21 SiO₂, по 1-5 MgO, CaO, Al₂O₃, MnO, сотые доли кобальта, вольфрама, молибдена. Их выход 18-20% массы шихты. Они перерабатываются в шахтных печах, совместно с окисленной никелевой рудой. При этом вольфрам, молибден и хром теряются безвозвратно, однако шлаки шахтной плавки пригодны для использования в производстве цемента и других строительных материалов.

Пыль электроплавки содержит, %: 4,5 Ni; до 20 Fe; 4,5 W и 1,1 Mo. Ее крупность составляет 75% кл. 5 мкм. Она может перерабатываться теми же способами, что и пыли медеплавильного производства (разд. 5.2.1.1).

Образующиеся газы вследствие восстановительного характера плавки имеют высокие концентрации оксида углерода, поэтому при выходе из печи поступают в камеру дожигания.

На никелевых заводах первичной металлургии в некоторых случаях применяют гидрометаллургическую переработку отходов. Однако при этом извлекается только кобальт. Все остальные металлы-спутники теряются со шлаком, растворами, кеками (Худяков..., 1993 г.).

5.2.3. Металлургия свинца

Мировое производство свинца имеет два равноценных сырьевых источника: первичный и вторичный (по 50%). Основными его потребителями являются аккумуляторная (до 80% всего выпуска), а также автомобильная промышленность (до 20%), до недавнего времени в значительных количествах использовавшая свинец для изготовления тетраэтилсвинца (C₂H₅)₄Pb — антидетонаторной присадки к бензинам (Кн. 1, разд. 11.2.1). На производство красителей в разных странах расходуется 8-30% свинца. Некоторое его количество направляется на получение дроби и отдельных компонентов военной техники. Кроме потребляемого в производстве аккумуляторов, весь остальной свинец практически полностью теряется в сфере его потребления.

5.2.3.1. Отходы первичного сырья

Исходным сырьем для производства свинца служат преимущественно сульфидные руды, основным минералом которых является галенит PbS .

Свинцовые руды, как правило, комплексны. Главные спутники свинца — цинк и серебро. В промышленно значимых концентрациях частично присутствует медь. Встречаются также золото, висмут, сурьма, мышьяк, кадмий, олово, галлий, таллий, индий, германий, иногда селен и теллур.

Необходимость комплексного использования свинцовых руд и невысокое содержание в них основного элемента, не превышающее 1,5%, обусловили широкое применение к ним методов флотационного обогащения. Оно позволяет использовать даже очень бедные руды с концентрацией всего 0,3-0,5% свинца.

Свинцовые концентраты содержат 40-78% Pb , 4-7 (иногда 12-15%) Zn и до 2-3% Cu .

Распространенными способами выплавки черного свинца из концентратов являются шахтная и электроплавка, а также во вращающихся короткобарабанных печах. Все они предусматривают окускование шихты перед плавкой. Его осуществляют на агломерационных машинах, получая не только спек необходимой крупности, но и выжигание серы. Используются также способы автогенной плавки свинецсодержащих шихт: горновая (реакционная) плавка, в конвертере «Калдо», КИВЦЭТ-ЦС и др.

До недавнего времени основной технологией выплавки черного свинца была восстановительная плавка окисленного агломерата в шахтных печах, по устройству подобных используемым для медных и никелевых плавок. Ее конечные продукты — черновой свинец, пыли, штейн и шлаки.

Выход свинца в черновой металл изменяется от 95% при переработке богатых безмедистых концентратов до 90% при одновременном присутствии в них значительных количеств цинка и меди. Черновой свинец рафинируют с целью придания ему необходимых потребительских свойств и извлечения из него других элементов. Применяют два способа рафинирования: огневое и электролитическое.

На огневое рафинирование поступает металл, который содержит, %: 96,2-98,9 Pb ; 0,5-2,4 Cu ; до 0,45 As ; 0,6-0,85 Sb ; до 0,21 Sn ; сотые доли Bi и Ag (1200-5600 г/т). Примеси, в соответствии с их и свинца физико-химическими свойствами, удаляются в следующей последовательности: медь — ликвацией и сульфидированием; олово, мышьяк и сурьма — окислением воздухом и щелочами; серебро — цинком;

цинк — окислением воздухом и щелочами, хлорированием, вакуумированием; висмут — кальцием и магнием, электролизом (*Основы...*).

Прямое извлечение свинца в товарный металл при огневом рафинировании составляет лишь 75-80%, что заметно ниже, чем при электролитическом рафинировании (96-98%). Тем не менее огневое рафинирование применяется чаще из-за затруднений с переработкой сложных по составу анодных шламов.

В пыль шахтной плавки из шихты переходит до 7-8% свинца и значительная часть редких металлов. Грубые фракции пыли улавливаются в циклонах и возвращаются в шихту агломерации. Тонкие частицы, главным образом сконденсированные возгоны металлов, задерживаются в рукавных и электрофильтрах. Их, а также тонкую пыль агломерационного производства подвергают специальной переработке. Состав тонких фракций, %: 50-60 Рb; 2-20 Zn; 0,3-0,7 As; 0,3-4,5 Cd; 0,03-1,3 Se; 0,015-0,3 Te; сотые доли таллия, индия.

Одна из эффективных схем использования тонкодисперсных отходов предусматривает:

грануляцию пыли с крепкой серной кислотой и ее последующую сульфатизацию в кипящем слое при 350-400°C. Расход кислоты составляет ~110% от стехиометрически необходимого для сульфатизации оксидов свинца и цинка;

водное выщелачивание гранулированного продукта с извлечением из раствора 74-93% редких элементов (индия, теллура, галлия); 95-97% цинка и 93-95% кадмия;

выщелачивание возгонов сульфатизацией с извлечением 80-85% мышьяковистого продукта, 70-75% селена, 95% хлора и фтора. В остатке от выщелачивания концентрируется в основном свинец. Его возвращают на агломерацию.

Растворы подвергают многостадийной гидро- и электролитной переработке с извлечением цинка, кадмия и редких металлов или получением цинкового купороса.

Используют также схемы щелочного электровыщелачивания, электроплавку с коксом и сульфатом натрия и т.д. Продукты электроплавки: металлический свинец, натриево-штейно-шлаковый расплав и цинко-кадмиевые возгоны. Свинец поступает на рафинирование, возгоны направляют на цинковый завод для гидрометаллургической переработки, из штейно-шлакового расплава получают цинковый концентрат и раствор, содержащий селен, теллур, индий.

Технологии выбирают с учетом конкретных условий, в которых предполагается организация переработки пыли.

Штейн восстановительной шахтной плавки окисленного агломерата получают, если в концентратах, поступающих на переработку, содержит-

ся более 1% меди. Для этого в агломерате оставляют необходимое количество серы. Образование штейна предупреждает нежелательные последствия, связанные с зарастанием горна шахтной печи медью — продуктом плавки бессернистого агломерата. Состав штейна, %: 10-37 Cu; 20-40 Fe; 8-18 Pb; 4-8 Zn; 18,7-21,8 S. Его конвертируют, получая черновую медь, перерабатываемую далее по стандартной схеме, а также пыль-возгоны (состав, %: 4-6 Cu; 45-50 Pb; 3-5 Zn и др.) и шлак, содержащий 2-3% Cu; 8-10 Pb и 7-8% Zn. Возгоны возвращают в свинцовое производство, а шлак наряду со шлаком текущей выдачи восстановительной шахтой плавки окисленного агломерата фьюмингуют. Состав *шлака текущей выдачи*, %: 0,8-1,8 Pb; 0,2-1,0 Cu; 12-20 Zn; 1-5 S; 24-29 FeO; 10-24 CaO; 18-23 SiO₂; 0,1-0,7 As.

Фьюмингование представляет собой продувку ванны шлакового расплава смесью угольной пыли с воздухом через фурмы периодически работающих шлаковозгоночных печей прямоугольной формы. Размеры их пода: ширина до 2,5, длина до 10 и высота до 9 м. При 1250-1300°C оксиды свинца и цинка восстанавливаются, пары этих металлов возгоняются. Над ванной и в газоходе они окисляются остатками кислорода дутья и уносятся в виде тонкой пыли, содержащей 15-25 и 60-75% свинца и цинка соответственно. В пыль извлекается до 90% Zn, 95-98% Pb и 96% Cd шлаков. Ее перерабатывают в цинковом производстве. Расход угля составляет около 20% массы шлака. Последний после фьюмингования является отвальным.

Продолжительность цикла продувки большинства фьюминг-установок составляет 2-3 ч. При наличии в шлаках повышенного содержания меди их обезмеживают пиритом или другими сульфидизаторами. Для этого шлак подают в электрообогреваемый отстойник, где проводят сульфидирование расплава, разделение штейна и шлака. Выход металла невысок, около 2,5-3,0% от массы шлака.

Другой способ извлечения цинка из шлаков свинцовой плавки — их переработка в вельц-печах. Применительно к утилизации цинксодержащих пылей черной металлургии эта технология уже рассматривалась (разд. 3.5).

Основное оборудование *Вельц-процесса* — трубчатая вращающаяся печь со значительными размерами (до 5х70 м), работающая в противоточном режиме. Температура в разгрузочном конце печи поддерживается равной 1150-1250°C, на выходе газов из нее — 580-650°C. В возгоны извлекаются, %: 90-93 Zn, 92-95 Pb, 99-99,5 Cd. Их выход составляет 20-25% от массы шлака, они содержат, %: 60-65 Zn; 11-15 Pb; 0,5-1,0 Cd. Обычно их перерабатывают в цинковом производстве с получением металла или цинковых белил.

В твердый остаток вельцевания (клинкер) переходит, %: 89-90 Cu; 95-99 Au; 85-90 Ag. Его выход достигает 75-85% от исходного шлака. Он утилизируется на медеплавильных заводах как вторичное сырье. Используется также технология магнитного обогащения клинкера с выходом 25-35% магнитного концентрата и 65-75% немагнитной фракции. Концентрат, содержащий 75-80% железа и 1,0-1,5% меди, применяется в свинцовом производстве при фьюминговании и переработке оборотных материалов в качестве цементатора свинца с одновременным извлечением в последний меди и благородных металлов. Немагнитная фракция, включающая силикатную часть шлака и остаток непрореагировавшего углерода (до 20%), может использоваться для получения строительных материалов и асфальтобетонов.

Преимущества вельцевания: высокое извлечение цинка, свинца, кадмия в возгоны, меди, золота и серебра в клинкер. Недостатки процесса: низкая удельная производительность, большой расход восстановителя (количество коксика достигает 50% массы шлака).

Возможен также электротермический способ переработки цинксодержащих шлаков с непосредственным извлечением цинка в черновой металл. Это является преимуществом способа в сравнении с фьюмингованием и вельцеванием шлака. Недостатки технологии: значительный расход электроэнергии (12 тыс. кВт·ч/т цинка), низкий прямой выход цинка в черновой металл (57%), невысокое качество последнего (97% Zn).

5.2.3.2. Вторичные материалы

Отходы свинца поступают в переработку на специализированные заводы в виде лома свинцовых аккумуляторов, прокатного и кабельного свинца, свинцово-оловянных сплавов (бabbitов).

Наиболее значительны ресурсы лома свинцовых аккумуляторов, составляющих не менее 75% массы вторичного свинцового сырья. В частности, в России в аккумуляторном ломе насчитывается до 1 млн т свинца. Степень его вовлечения в переработку в развитых странах составляет 90-97%. Особое распространение получила утилизация автомобильных аккумуляторов. Так, в США их ежегодное использование достигает 75 млн штук. Каждый из них первоначально содержит около 8 кг свинца, 1 кг пластика и примерно 4 кг электролита (серной кислоты). В отработанных экземплярах появляется также сульфатно-оксидная фаза.

Большинство новых технологий утилизации предусматривает заводской слив кислоты и разделку лома свинцовых аккумуляторов с получением металлической, сульфатно-оксидной активной и органической фракций. Почти каждый из перечисленных компонентов утилизируется как вторичный материал.

В частности, за рубежом *кислота* собирается в специальные емкости, ее состав корректируется, после чего она используется при производстве новых аккумуляторов.

Органическая фракция представлена корпусами из пропилена или эбонита. Полипропилен может быть применен для получения новой пластмассовой продукции. Эбонит и сепараторы (разделяют пластины с различным знаком заряда и изготавливаются из поливинилхлорида, других синтетических материалов, древесины, асбеста, стекла и т.п.) направляют на захоронение.

Активная масса (паста) после промывки водой имеет состав, %: 73,5 Pb; 16,7 SO_4^{2-} ; 0,3 Sb. Основными компонентами в ней являются PbO_2 и PbSO_4 , а также $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, Pb_2O_3 , Pb и др. Ее количество достигает 45-50% массы аккумуляторного лома, без учета кислоты.

Предложено множество решений, связанных с использованием пасты. В промышленных технологиях практикуют, например, ее отделение от других фракций дробленых батарей и плавку на черновой свинец. При этом также рекомендуется предварительная, преимущественно гидрометаллургическая, десульфатация (удаление серы) из активных масс. Она подразумевает перевод PbSO_4 в карбонат, гидрокарбонат или гидроксид свинца. Эти соединения легко восстанавливаются углеродистыми материалами при относительно невысоких температурах без выделения вредных газообразных продуктов. В то же время сера полностью утилизируется, переходя в водную фазу. Наиболее подходящим реагентом для десульфатации считают водные растворы гидроксида или карбоната натрия (Дефосфотация...).

Металлическая фракция аккумуляторов содержит около 94% Pb и 1,7% Sb (в зависимости от содержания в сплаве решеток). Эта фракция составляет 25-30% массы загружаемых батарей. Общее количество свинца в аккумуляторном ломе достигает 53-58%, сурьмы — до 2%. Степень засоренности сырья равна 34-51%.

Следует отметить, что наряду с переработкой подготовленного лома его утилизируют и в неразделанном виде.

В целом по химическому и вещественному составу аккумуляторный лом значительно отличается от первичного свинцового сырья (концентратов), поэтому, во избежание загрязнения основного продукта медью, висмутом, серебром и другими примесями, совместная переработка вторичных и первичных свинцовых материалов нежелательна.

С учетом изложенного сложились два основных варианта специализированной переработки свинцовых аккумуляторов:

технология с механизированной разделкой и сепарацией лома и последующей плавкой свинцовых составляющих (оксидно-сульфидной пасты, пластин и полюсов). За рубежом плавка осуществляется пре-

имущественно в короткобарабанных печах, в России — в руднотермических электропечах (ОАО «Рязцветмет»);

технология с плавкой неразделанного аккумуляторного лома и сжиганием органической составляющей, которое ведут в шахтных печах.

Принципиальная схема переработки разделанных батарей в короткобарабанной печи представлена на рис. 5.2

Плавку в короткобарабанных печах емкостью до 30 т ведут при 1100-1200°C. Процесс периодичен, агрегаты ($d \times l = 2,4 \times 2,4$ м, частота вращения 0,5-1,0 мин⁻¹) отапливаются мазутом или газом. Выход продуктов плавки, %: 71 сурьмянистого свинца; 20,5 шлака; 8,5 пыли. Извлечение свинца составляет 93%, сурьмы 73%. Шлак (до 15% Pb; 3,0-3,5% Sb) и пыль (28-30% Pb; 2,0-3,5% Sb) направляют на фьюмингование. В начале 90-х годов 20 в. короткобарабанные печи применялись более чем на 60 зарубежных заводах (Морачевский...).

Один из самых современных заводов с короткобарабанными печами (Фрайбург, Германия) после полной модернизации в 1997 г. перерабатывает 3 млн стартерных аккумуляторов в год, выдает 35 тыс. т свинца и его сплавов, 3500 т химически чистого сульфата натрия, 2000 т полипропилена. Извлечение свинца составляет 99%, полипропилена — более 90%. Загрязнение окружающей среды минимально, так как выбросы в атмосферу не превышают 7 г/т Pb, сбросы в СВ не более 1 т свинца (Морачевский, 2003 г.).

Схема Рязцветмета с использованием рудотермических печей отличается от технологий с короткобарабанными печами тем, что съемы рафинирования отправляют на фьюмингование, а пасту перед плавкой сушат.

Преимущества электроплавки при очевидном недостатке (высокий расход электроэнергии): снижение объемов отходящих газов и пылевывоса, сокращение выхода шлака до 3-5%.

Шахтные печи для плавки неразделанного аккумуляторного лома применяют в ряде стран (США, Великобритания, Дания, ФРГ и др.).

По зарубежным данным (фирма «Warta Batterie AG», ФРГ), шихта для шахтной плавки имеет состав, %: 60 неразделанного аккумуляторного лома (после слива кислоты), 25 оборотного шлака и железного скрапа, 15 известняка (флюс) и кокса. Печь использует нагретое до 500°C и обогащенное кислородом (до 25-30%) дутье. Отходящие газы с температурой около 250°C смешивают с вентиляционными отсосами и очищают в рукавных фильтрах. Уловленная пыль содержит 70-75% PbCl₂ и может быть подвергнута гидрометаллургической переработке с получением PbCO₃, возвращаемого в плавку. Жидкие продукты последней: черновой свинцово-сурьмянистый сплав, штейн и шлак. Два первых продукта перерабатывают стандарт-

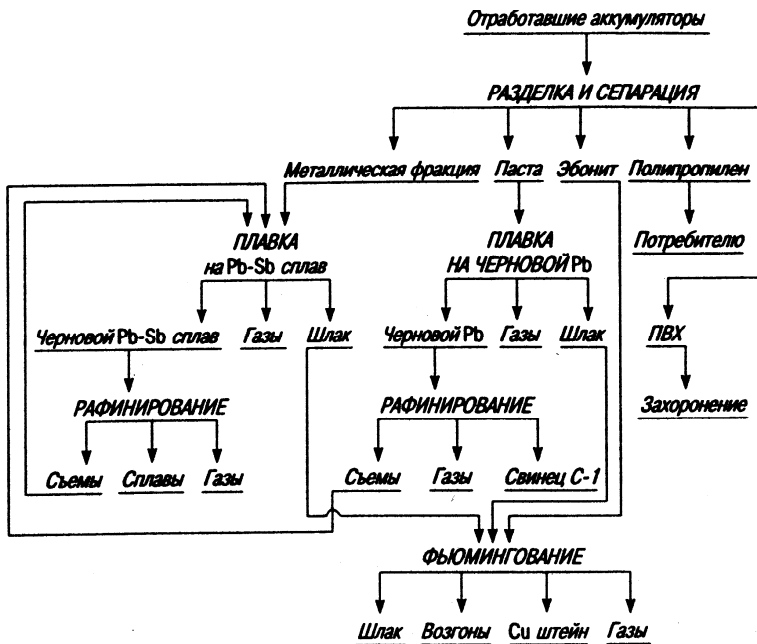


Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема переработки разделанного лома в короткобарабанных печах

ными методами, шлак является отвальным. Извлечение свинца и сурьмы в сплав достигает 96%.

В заключение отметим значительную диверсификацию по производительности предприятий, выпускающих вторичный свинец. В мировой практике известны крупные предприятия, утилизирующие до 20 тыс. аккумуляторов ежедневно (США) или выпускающие свыше 50 тыс. т/год чернового свинца. Однако и установок, производящих до 5 тыс. т/год металла, насчитывается не менее восьмидесяти. В целом в 1994 г. число предприятий и установок, получающих вторичный свинец, достигало 220 в 53 странах мира.

5.2.4. Цинксодержащие отходы

По объему производства цинк уступает только алюминию и меди. Основная область его потребления — оцинкование железа. На это в разных странах расходуется 25-50% выпускаемого металла. Значительное его количество (до 10%) используют для получения цинковых

белил. И та и другая области применения являются источником безвозвратных потерь цинка. И хотя его доля, идущая на покрытие железа, может быть частично возвращена предприятиям черной металлургии в виде шлама, его практически не перерабатывают. Таким образом, потери металла только по отмеченным двум направлениям достигают 50-60% его выпуска.

Поскольку большая часть потребления цинка связана с источником его безвозвратных потерь, то доля этого металла, получаемого из вторичного сырья, составляет не более 20%, что значительно меньше, чем у других металлов.

5.2.4.1. Собственное производство

Исходным сырьем для металлургии цинка служат обычно сульфидные руды при среднем содержании в них 2,0-7,5% Zn. Ведущий минерал руд – сфалерит (ZnS). В них, за редким исключением, присутствуют также свинец, медь, кобальт и другие металлы, т.е. сырье для извлечения цинка является полиметаллическим, комплексным. Руды обогащают, как правило, селективной флотацией. Состав концентратов, %: 47-60 Zn, 1,5-2,5 Pb, до 3,5 Cu, 3-10 Fe, около 0,2 Cd, 29-33 S. В них содержатся также таллий, индий, галлий, германий, селен и теллур).

Для извлечения цинка из концентратов применяют пирометаллургический и гидрометаллургический способы. *Пирометаллургический* вариант предусматривает различные методы обжига концентратов, например в кипящем слое или во взвешенном состоянии, спекание продуктов обжига в агломерат с последующей его восстановительной плавкой (дистилляцией) в шахтных или электротермических печах, а также твердофазной дистилляцией в горизонтальных или вертикальных ретортах. Целевым продуктом дистилляции является черновой цинк. Его обычно рафинируют с получением товарного металла.

Твердые отходы пирометаллургического процесса представляют собой пыли, возгоны, шлаки, раймовку (табл. 5.4).

Гидрометаллургический способ заключается в выщелачивании цинка из обожженных концентратов серной кислотой с последующим электролизом очищенного от примесей раствора сернокислого цинка и получением катодного металла. Отработанный электролит возвращается на выщелачивание. Твердым отходом гидрометаллургического направления является цинковый кек.

Таблица 5.4

Состав твердых отходов технологий производства цинка, %

Отход	Zn	Pb	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C	S
Пыль обжига	40-45	1-2	1-2	—	—	—	—	10	—
Отвальный цинк., шлак	8,7	1,4	0,7	28	59,2	—	—	—	1,3-3,0
Оловосо-держащий шлак	4-8	10-20	0,9-2,0	—	22-37	6-10	8-15	—	—
Шлак после фьюмингован.	1,0-4,5	-0,20	0,5-0,6	—	26-43	7-12	9-18	—	—
Клинкер после вельцев. шлака	0,4-0,9	до 1,0	до 0,1	27-35	27-31	8-12	5-6	20-23	0,1-0,3
Цинксо-держащий шлак	12-15	1-2	0,4-0,5	22-25	18-21	19-22	—	0,5-1,0	1,5-2,0
То же, отвальный	1-2	0,1-0,3	0,3-0,4	27-31	22-26	24-27	—	0,6-1,2	1,8-2,1
Вельцо-кислы	56-65	13-15	0,2-0,5	0,2-1,7	0,3-1,1	—	—	—	—
Раймовка	6-11	1-15	до 4	13-24	12-22	до 3	до 5	19-20	0,4
Кеки	15-20	1-14	до 4	23-32	2-4	—	—	—	—

Отметим основные способы переработки отходов пиро- и гидрометаллургии цинка.

Наиболее распространенный метод утилизации пылей агломерации и шахтной плавки — их использование в качестве оборотного продукта при выплавке чернового свинца. В смеси с возгонами фьюминг- и вельцустановок их также обрабатывают гидрометаллургическим способом.

Шлаки шахтной плавки, в зависимости от состава исходной шихты, могут быть отвальными или содержать повышенные концентрации олова, свинца и цинка. Свинец- и цинксо-держащие шлаки, как и в металлургии свинца, перерабатывают фьюмингованием, вельцеванием или электротермией.

При *фьюминговании* в возгоны извлекается, %: 98-99 Pb, 90 Zn, 80-85 Sn. Медь и благородные металлы остаются в штейне, который перерабатывают по стандартной схеме. Обедненные шлаки гранулируются и отправляются на производство стройматериалов или в отвалы.

При *вельцевании* в возгоны извлекаются цинк, свинец, кадмий. Медь и благородные металлы остаются в клинкере, который отправляется медеплавильным предприятиям. На вельцевание поступают также

отвальные шлаки прошлых лет. В возгоны извлекается 93-97% Zn и 90-92% Pb.

Электротермический способ утилизации цинксодержащих шлаков начали использовать в 1942 г. (завод «Геркулениум», Миссури, США). Как и при переработке свинецсодержащих шлаков (разд. 5.2.3.1), в рассматриваемом случае на поверхность расплава подается кокс (3% от массы шлака). Наличие восстановителя создает благоприятные условия для возгонки цинка. Образующуюся газовую смесь направляют в барботажный конденсатор. Жидкий цинк с температурой 500°C сливается в ликвационную печь, в которой отделяется свинец. Послеконденсаторные газы, содержащие 80% CO, промываются в скруббере и подаются на сжигание в различные заводские агрегаты. В скруббере осаждается также пусьера, или тонкий шлак, содержащий до 10% Pb и свыше 45% Zn. Ее отправляют в шихту цинковой плавки. Помимо металлического цинка и пусьеры, при электротермии шлаков образуется черновой свинец. В нем концентрируется не менее 50% Pb исходного шлака. Медь последнего практически вся переходит в штейн, содержащий до 10% Cu. Его перерабатывают на черновую медь. Общее извлечение цинка в металл достигает 72% (Лакерник...).

Раймовка образуется при дистилляции цинка. После отделения на концентрационных столах или в отсадочных машинах оставшегося в ней кокса, который может быть возвращен на дистилляцию, раймовку отправляют на вельцевание или плавят в шахтных печах с возгонкой цинка. Иногда ее подают в шихту медной или свинцовой плавки.

В раймовке содержится много свободного углерода, поэтому ее вельцевание проводят без добавления восстановителя. Возгоны содержат 50-55% Pb и 10-15% Zn. При наличии кадмия их направляют на его извлечение, при его отсутствии — на извлечение цинка. Остаток вельцевания (клинкер) плавят в шахтных печах на черновой свинец и медно-свинцовый штейн, концентрирующий в себе золото и серебро. Последующей переработкой этих продуктов получают медь, свинец и благородные металлы.

Цинковые кеки близки по составу к раймовке. В основном их утилизируют такими же пирометаллургическими технологиями с получением возгонов и клинкерного остатка. Однако из-за отсутствия в кеках углерода вельцевание ведут с добавлением 40-50% коксовой мелочи.

В некоторых случаях используют гидрометаллургические технологии, в частности выщелачивание кеков раствором с концентрацией 280-300 г/л H₂SO₄ или отработанным электролитом процесса электролиза цинка. Продукты выщелачивания: медно-цинковый раствор и свинцово-железный кек. Раствор после очистки от железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы, кобальта и хлор-ионов поступает на электро-

лиз цинка. Свинцово-цинковый кек отправляют на дополнительную переработку.

Возгоны вельцевания, фьюмингования, шахтной плавки и т.п. обычно утилизируют в гидрометаллургическом переделе. Наряду с высокими концентрациями цинка и свинца они содержат от долей до нескольких процентов кадмия и других элементов.

Технология переработки возгонов в значительной степени повторяет гидрометаллургическую схему для кеков. Она позволяет в целом извлекать 95-97% цинка, 93-95% кадмия и 73-93% редких металлов.

Помимо исходных возгонов, используют свинцовые кеки, содержащие 65% сульфата свинца. Их применяют в шихте агломерации свинецсодержащего сырья. Утилизируют также ряд кеков (меднохлористых, железистых, медно-кадмиевых, кобальтовых), образующихся при очистке раствора сульфата цинка. Они служат сырьем для получения кадмия, таллия, индия и германия.

5.2.4.2. Ресурсы других отраслей

Спектр цинксодержащих отходов, образующихся в непрофильных для производства цинка отраслях, достаточно широк. К ним относятся, например, пыли и шламы доменных, литейных, сталепрокатных, медно- и свинцовоплавильных цехов, шлаки последнего, отходы химической промышленности, отработанные серебряно-цинковые аккумуляторы и катализаторы.

Ранее были рассмотрены технологии извлечения цинка из пылей черной металлургии (гл. 3), медеплавильного (5.2.1), никелевого (5.2.2) и свинцово-цинкового (5.2.3.1) производств, а также из шлаков свинцовой плавки (5.2.3.1). Отметим способы извлечения цинка из других материалов.

В литейном производстве при плавке в вагранках оцинкованного скрапа образуются пыли и шламы, содержащие 20-25% цинка. Его концентрации могут быть увеличены до 40% и более при неоднократном возвращении отходов в печь. Пыли текущего производства вдувают в вагранку через фурмы, с добавлением нефтяного кокса при использовании лежалых материалов. При утилизации шламов их обезжелезивают, прессуют, брикеты загружают в агрегат совместно с другими компонентами шихты. Процесс экономически целесообразен при исходном содержании цинка в отходах около 4-5% (Rousseau).

На заводе «Valencienne» (Франция) проведены испытания процесса щелочного растворения цинкового покрытия на установке производительностью 45 тыс. т/год. Исходное сырье (измельченный автомобильный лом) непрерывно подавали в реактор с концентрацией раствора NaOH, равной 300 г/л. Образующийся раствор Na_2ZnO_2 вы-

водили в 20 последовательно расположенных электролизеров мощностью 10 кА каждый, с анодами из углерода и магниевыми катодами. Адгезия цинка к последним невелика, поэтому он вибрацией легко отделялся от них и выносился из ванны потоком электролита. Производительность установки по цинку составляла 244 кг/ч.

На заводах черной металлургии при горячем оцинковании стальных листов, лент, проволоки и других изделий образуется *изгарь*, снимаемая с поверхности ванны травления, и *гартунк*, оседающий на ее дно. Примерный химический состав изгари, %: 75 Zn; 3,5 Cl. До 30% цинка в ней представлено металлической формой, большая часть отхода имеет крупность свыше 1 мм. Вследствие загрязнения примесями изгарь не находит сбыта и часто скапливается в отвалах. Вместе с тем известны некоторые технологии ее промышленного использования. В бывшей ГДР изгарь с добавками при 460°C переплавляли в котле. Исходная смесь содержала, %: 73 изгари, 13 NaCl и 14 NH₄Cl. Процесс предусматривал непрерывный выпуск металла через шпуровое отверстие или отсосом через сифон.

Предприятия химической промышленности при производстве искусственного волокна используют цинковый купорос. Часть последнего по мере загрязнения растворов направляется в очистные сооружения, где цинк осаждается содой или известковым молоком. Осадки поступают в шламонакопители. Общее количество шламов в них составляет миллионы тонн, в пересчете на сухую массу, при содержании цинка 10-15%.

Челябинский электролитный цинковый завод предлагает богатые по содержанию металла шламы после их предварительной подготовки перерабатывать по обычным гидрометаллургическим схемам с получением металлического цинка.

Технология ВНИИЦветмета (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) предусматривает прокалку шлама при 750-810°C в трубчатой печи, отапливаемой природным газом. Прокаленный продукт, содержащий 62-70% Zn в виде оксида, а также феррита и силикатов, передается на выщелачивание при 270°C, Ж:Т=3:1 и рН 1,0-1,5. Образующий сульфатный раствор, содержащий 120-140 г/л цинка при его извлечении 91-92%, поступает на фильтрацию. Фильтрат (раствор сульфата цинка) пригоден для производства химического волокна. Твердый остаток с 10-15% цинка, в основном в виде ферритов, отправляют цинковым предприятиям, имеющим вельц-передел. Утилизация шлама предполагается непосредственно на заводе, производящем химволокно.

Наиболее простой способ использования отслуживших срок серебряно-цинковых аккумуляторов — пирометаллургический. Он предусматривает переработку вторичного сырья на черную или черновую медь. Серебро переходит в продукты и затем, следуя по стандартной технологи-

ческой схеме, извлекается из шлама электролиза меди. Цинк при плавке на медь возгоняется и далее извлекается из газовой фазы уже рассмотренными способами в виде цинковой пыли (разд. 5.2.1).

Другой пирометаллургический способ применяется к отходам так называемого биполярного цинка, образующегося при изготовлении свинцово-цинковых аккумуляторов. Технология утилизации этого материала предусматривает его переработку в отражательных печах под слоем расплавленного флюса (сульфината KCl) при температурах более $1000^{\circ}C$. Флюс защищает жидкий цинк от окисления и отделяет его от более легкого шлага. Полученный металл содержит 99% цинка.

5.3. Metallurgy легких металлов

Уже отмечалось, что легкие металлы наряду с тяжелыми составляют группу крупнотоннажных технологий. Относящийся к ней алюминий по объему выпуска занимает первое место среди цветных металлов (разд. 5.1).

Стандартная схема производства алюминия включает получение из руд его безводного оксида Al_2O_3 (глинозема), электролиз глинозема, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , с выдачей металлического алюминия и его последующим рафинированием различными способами, в зависимости от требуемой степени чистоты.

Наибольшее количество отходов образуется на стадии получения глинозема. Основным сырьем для последнего в мировой практике служат бокситовые руды, содержащие не менее 32% Al_2O_3 . При их переработке получают весьма крупнотоннажные отходы, называемые красными шламами (разд. 5.3.2). Другим сырьевым материалом для производства алюминия в России служит нефелиновый концентрат — продукт комплексной переработки апатито-нефелиновых руд (разд. 2.2.3).

Использование нефелинового концентрата только для выпуска алюминия было нерентабельно из-за низкого содержания в нем Al_2O_3 . Однако положение изменилось вслед за созданием в СССР схемы его комплексной переработки, позволившей получать не только глинозем, но и ряд других продуктов.

Отходы производства и потребления алюминия, рассматриваемые далее, составляют основную массу некондиционных материалов, образующихся в металлургии легких металлов.

5.3.1. Комплексная переработка нефелиновых концентратов

Экономическая целесообразность комплексной переработки нефелинового концентрата определяется наличием в нем, кроме Al_2O_3 , большого количества щелочей и кремнезема. Состав концентрата, %:

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO _x	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂ и пр.
44,5	1,3	28,8	3,5	12,8	7,0	2,1

В настоящее время из концентрата, помимо глинозема, извлекают соединения натрия и калия. На их основе производят кальцинированную соду Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 . Извлекают также галлий, а высококремнистые отходы переработки концентрата, так называемые белитовые шламы, являются сырьем для производства портландцемента, основного вида вяжущих современного мирового хозяйства.

Комплексное использование нефелинового концентрата впервые в мире было освоено на Волховском алюминиевом заводе (ВАЗе) в Ленинградской области (1952 г.). С 1959 г. переработку нефелинового концентрата начали осуществлять на Пикалевском объединении «Глинозем», также в Ленинградской области. Его мощность в 5 раз превышала имеющуюся на ВАЗе. Третий, самый крупный, завод построен на Ачинском глиноземном комбинате (Красноярский край), на котором применяется местное нефелиновое сырье. Все эти предприятия работают по спекательно-щелочной схеме. Наряду с нею предложены и находятся на различных стадиях освоения гидрохимические щелочные, сернокислотные и азотнокислотные методы.

Остановимся на существовании спекательно-щелочной технологии.

Суть ее заключается в высокотемпературном разложении нефелина в присутствии известняка. При этом Al_2O_3 и щелочные соединения нефелина образуют алюминаты натрия и калия, а кремнезем — дикальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$. Они служат для получения глинозема, содо-поташного раствора и, в остатке, белитового шлама, основу которого составляет дикальциевый силикат. Раствор перерабатывают на соду и поташ, белитовый шлам — на портландцемент.

Принципиальная технологическая схема процесса: подготовка шихты к спеканию и спекание, выщелачивание спека, отделение и промывка шлама, обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора, кальцинация гидроксида алюминия и переработка содо-поташного раствора (рис. 5.3).

Спекание нефелино-известняковой шихты является одной из основных технологических стадий. Его осуществляют в трубчатых вращаю-

Продуктом *выщелачивания* является пульпа ($T:Ж=3,0-3,5:1$; 80-90 г/л Al_2O_3 , 70-80 г/л $Na_2O_{\text{кауст.}}$, 18-20 г/л $Na_2O_{\text{карб.}}$). Ее фильтруют, шлам многократно промывают горячей (70-80°C) водой. Промывные воды используют в приготовлении оборотного раствора для выщелачивания спека, шлам, содержащий не более 0,2% Na_2O , направляют на производство цемента. Отфильтрованный алюминатный раствор стадии выщелачивания содержит 2-3 г/л кремнезема, удаление которого необходимо для последующего получения высококачественного гидроксида алюминия.

Обескремнивание осуществляют в две стадии. На первой удаляют SiO_2 в виде алюмосиликата натрия (белого шлама). Операцию выполняют в автоклаве непрерывного действия при 160°C. Белый шлам после отделения его от алюминатного раствора возвращают в голову процесса. Вторая стадия обескремнивания проводится при 92-97°C с добавлением к алюминатному раствору известкового молока.

После отделения осадка второй стадии обескремнивания алюминатный раствор содержит не менее 75 г/л Al_2O_3 , 10-15 г/л $Na_2O_{\text{карб.}}$ и не более 0,02 г/л твердой фазы. Он отправляется на раздельное получение гидроксида алюминия и содо-поташного раствора. Это реализуется на двух стадиях *карбонизации* пропусканием через алюминатный раствор углекислого газа и еще рядом разделительных операций, подробно излагаемых в специальной литературе.

Кальцинация гидроксида алюминия — завершающая технологическая операция в производстве глинозема из нефелина. Она осуществляется так же, как в стандартной технологии получения глинозема из бокситовых руд (прокалка гидроксида алюминия во вращающихся печах при 1200-1400°C). Конечный продукт (глинозем) содержит ~0,7% ПМПП и до 0,6% суммы примесей SiO_2 , Fe_2O_3 и Na_2O .

Содо-поташный раствор подвергают упарке. Различная растворимость соды и поташа позволяет осуществить при этом их раздельное получение. Состав продуктов, %:

Продукт	Na_2CO_3	K_2CO_3	K_2SO_4	KCl
Сода	93,2	2,8	3,2	0,05
Поташ	0,3	99,0	0,60	0,05

Как уже отмечалось, кольский нефелиновый концентрат является также источником галлия. Его обычно извлекают из осадка второй стадии карбонизации обескремненного алюминатного раствора. В осадке большая часть галлия входит в состав гидратированного нефелина $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$. Осадок растворяют в щелочи и направляют на электролиз для извлечения галлия.

В целом комплексная переработка нефелинового концентрата характеризуется высокими технологическими показателями. Получение 1 т глинозема сопровождается выпуском, т: 0,76 кальцинированной соды; 0,30 поташа; 0,05 сульфата калия и 10 портландцемента. Для этого требуется около 4,1 т концентрата; 7,6 т извести; 1,6 т условного топлива; 1100 кВт·ч электроэнергии; 18 ГДж тепловой энергии (пара) и 20 м³ воды. Эксплуатационные затраты на производство глинозема, соды, поташа и цемента на 10-15% ниже, чем при их раздельном получении: глинозема из бокситов по способу Байера, соды по аммиачному способу, поташа из других видов сырья и цемента из известняка и глины. Капитальные вложения возрастают, но незначительно.

О масштабах выпуска продукции из нефелинового концентрата дает представление ассортимент Волховского алюминиевого завода. На нем ежегодно при переработке этих концентратов выпускается, тыс. т: 266 глинозема, 202 соды, 84 поташа, 2640 портландцемента и до 20 т галлия.

5.3.2. Использование красных шламов

Красные шламы образуются на стадии автоклавного выщелачивания едким натром низкокремнистых бокситовых руд, а также при водном выщелачивании спека высококремнистых бокситов с содой и известняком. В обоих случаях в раствор переходит алюминат натрия, перерабатываемый далее в глинозем. В нерастворимом остатке концентрируются оксиды железа, придающие ему краснокирпичный цвет (красные шламы). Их состав, %: 12-15 Al₂O₃, 46-50 Fe₂O₃, 6-11 SiO₂, 4-5 TiO₂, 8-11 CaO, 3 Na₂O, 7-10 ПМПП. К основным минералам в них относятся α-Fe₂O₃, α-FeOOH, Al₂O₃·H₂O, гидроалюмосиликаты натрия, а также Ca(OH)₂, CaCO₃ и др. Выход красных шламов близок к 50% массы бокситов, что обуславливает ежегодный объем этих отходов в России, превышающий 6 млн т, и их общий тоннаж, заскладированный в шламохранилищах, порядка 200 млн т. Площадь единичного шламохранилища составляет обычно 100-200 га, что практически равно территории алюминиевого завода. Затраты на содержание шламохранилищ исчисляются миллиардами рублей в ценах 1984 г.

К настоящему времени наметился ряд направлений утилизации бокситовых шламов: окускование руд и концентратов; комплексная переработка на чугун, глинозем и цемент, смешанные цементы, гидравлические добавки в портландцемент; заполнители для рядовых, жаростойких и асфальтобетонов, дорожные покрытия; стекло, обожженный и силикатный кирпич, стеклошлаковые материалы и заполнители,

канализационные трубы; получение красок; закладочные и литейные формовочные смеси; строительство шлаохранилищ; производство сорбентов, коагулянтов и катализаторов; выпуск удобрений.

Остановимся на технологиях, прошедших стадии полу- и промышленных испытаний или уже используемых в производстве.

Одно из основных направлений утилизации красных шламов — черная металлургия.

Промышленные испытания 60-х гг. прошлого века показали эффективность введения рассмотренных отходов в агломерат взамен бентонита.

Разрабатываются технологии плавки бокситовых шламов, чаще всего в электрических печах с получением чугуна или бедного ферросилиция и шлака. Используют и другие плавильные агрегаты, например вращающиеся и подовые печи.

Предложены кричные способы, ориентированные на получение губчатого железа. Образующиеся шлаки спекают с содой и известняком и возвращают в процесс Байера.

Институт металлургии УрО РАН в течение продолжительного времени пропагандирует двухстадийную технологию комплексной переработки красных шламов на чугун, глинозем и цемент. Способ проверен в полупромышленных масштабах. На первой стадии он предусматривает восстановительный обжиг шламов в смеси с известняком и коксиком при их соотношении 3,0:1,5:0,5 и температуре не более 1050°C. Восстановленная шихта поступает на разделительную плавку при температуре свыше 1400°C. Обе стадии реализуются во вращающихся печах. Продукты плавки — чугун и саморассыпающийся шлак. В последнем основными фазами являются γ -двухкальциевый силикат и алюминат кальция $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$. Шлак поступает на содощелочное выщелачивание Al_2O_3 с последующей переработкой раствора алюмината натрия на глинозем по схеме, аналогичной принятой при комплексном использовании нефелиновых концентратов (разд. 5.3.1). Остаток выщелачивания (белитовый шлак) имеет состав, %: 16 SiO_2 ; 3 Al_2O_3 ; 1,2 Fe_2O_3 ; 55,5 CaO ; 1,2 Na_2O ; 14,6 ПМПП. Он пригоден в качестве одного из компонентов портландцементной сырьевой смеси. Срок окупаемости капитальных вложений в технологию может составить, по расчетам, около 8 лет.

При испытаниях на опытном заводе «Гипроцемента» с использованием красных шламов в качестве сырьевого компонента шихты был получен портландцементный клинкер. Цемент на его основе при удельной поверхности 300 м²/кг имел марку 400. Состав шихты спекания, %: 71 известняка, 12 бокситового шлама, 5 песка и 12 золы.

В производственных условиях Павлодарского завода железобетонных изделий выпущен ячеистый бетон с применением красного шлама Павло-

дарского алюминиевого комбината. При объемной массе 400-700 кг/м³ он имел нормативную прочность (1,5-2 МПа). Состав ячеисто-бетонной смеси, %: 15-30 цемента, 35 шлама, 35 песка, 0-15 извести.

Производство обожженного кирпича из сырья, содержащего 10-50% бокситового шлама (остальное — глина), реализовано фирмой «Джулини» (ФРГ). При этом прочность кирпича выше, чем из традиционной шихты.

В полупромышленных условиях из смеси, включающей 10-50% красных шламов Павлодарского глиноземного комбината (остальное — песок), получили стеновой керамический материал. В опытно-промышленных условиях из керамических масс с добавлением 5-10% красных шламов изготовлена плитка, истираемость которой составила 0,03-0,07 кг/см³.

Байеровские шламы Уральского алюминиевого завода используются для отсыпки ограждающих и разделительных дамб, противофильтрационных экранов шламохранилищ.

В значительных количествах красные шламы применяются для устройства дорожного полотна, выдерживающего проезд большегрузных автомобилей.

По данным французской фирмы «Алюминий Пешине», красные шламы используются также в производстве красок (пигментных красителей, лаков), для десульфурации газов, в качестве катализатора гидрогенизации углей, при рекультивации почв.

Уровень использования красных шламов оценивается В.Ф.Протасовым примерно в 40%. Тем не менее некоторые крупные области применения красных шламов, например автодорожное строительство, нельзя признать достаточно эффективным. В данном случае, в отличие от комплексного использования нефелиновых концентратов, не извлекаются алюминий, железо, щелочи и другие составляющие этих материалов.

5.3.3. Утилизация отходов электролизного

и криолитового производств, лома алюминия

Проблема утилизации отходов электролизного и криолитового производств начала получать практические решения только в последнее время, причем одновременно на нескольких крупных предприятиях, с организацией специальных цехов, например на Красноярском алюминиевом заводе. На нем перерабатывается 13 видов отходов общей массой более 80 тыс. т в год (*Рибрик*).

Значительная часть отходов при производстве алюминия приходится на газовые и пылевые выбросы электролизных ванн. Из последних при электролизе глинозема в расплаве криолита выделяются газы, содержащие в основном фтористый водород, оксид углерода и пыль. Их очищают в скрубберах по сухой и мокрой (устаревшей) схемам.

Сухие скрубберы, работающие в замкнутом цикле с электролизерами, улавливают фтористый водород и пыль. Улавливающей средой служит глинозем, который способен адсорбировать до 4% HF. После использования его подают в электролизер. В нашей стране сухая очистка находится в начальной стадии внедрения (Кн. 2, разд. 3.4.2.1).

Обычно на алюминиевых заводах России применяют мокрую пылегазоочистку. В этом случае, взаимодействуя со скрубберными растворами извести или соды, удаляется до 97% фтора с образованием твердой CaF_2 или NaF (в растворе). Шлам фтористого кальция направляют в отвал, фторид натрия используют при варке криолита. Содержание глинозема в шламах достигает 50%.

На Новокузнецком алюминиевом заводе внедрена более рациональная технология переработки шламов мокрой газоочистки с применением реагентной солевой флотации. Основной продукт флотоустановки — фтористо-глиноземистый концентрат (400-500 кг/ч) при среднем содержании углерода в нем 3%. Концентрат возвращается на электролиз в количестве более 50 т/мес., повышая степень использования глинозема (Захаров).

На этом же заводе проведены опытно-промышленные испытания грануляции шламов мокрой газопылеочистки из отвалов. В 20-метровой вращающейся печи при температуре на ее входе 700-750°C получили гранулы с кажущейся плотностью около 2,5 г/см³, крупностью до 15 мм и с фракцией -1 мм не более 5%. Их применение на КМК взамен плавикового шпата при внепечном рафинировании стали (расход 2,5 кг/т) дало положительные результаты (Истомин).

На Иркутском и Братском алюминиевых заводах в течение двух лет на криолит и алюминиево-кремниевый сплав типа силумина перерабатывался кремнефтористый натрий. Технология включала предварительное спекание последнего с глиноземом и питание полученным спеком специальных электролизеров-маток. В течение суток в таком электролизере нарабатывалось 800-1000 кг жидкого электролита с содержанием 0,2-0,3% SiO_2 и около 1000 кг алюминиево-кремниевое сплава с содержанием кремния 4-7% (Истомин).

Основные отходы криолитовых производств — фторангидридовые. Они содержат около 90% растворимых и нерастворимых сульфатов кальция, 3-5% CaF_2 , 5-10% серной кислоты. На Полевском криолито-

вом заводе фторангидрит используют при выпуске примерно 500 т/год кирпичей, вводя его в исходное сырье в количестве 0,3% (Истомин).

К отходам в производстве алюминия можно отнести также отработанные футеровки алюминиевых электролизеров, или электродный бой. Его состав, %: 45-70 С; 4-15 Al; 2,0-2,8 Fe₂O₃; 8-17 F; 1,2-1,5 Са; 0,2-0,4 SO₄²⁻; 6-11 Na; 0,5-1,2 Mg; 0,1-0,4 SiO₂. Выход электродного боя оценивается в 40 кг/т алюминия (Киселев...). Крупные куски футеровки используют на предприятиях черной металлургии Западной Сибири. В частности, в 2001 г. на КМК были проведены доменные плавки с участием сортированного электродного боя (всего ~1600 т). Его удельный расход достигал в некоторые периоды 13 кг/т чугуна при коэффициенте замены кокса 0,6-0,8 кг/кг. По результатам плавки сделан предварительный вывод о том, что электродный бой, содержащий значительное количество углерода и легкоплавких соединений фтора, может быть эффективно использован в доменной шихте взамен части кокса, а также для улучшения шлакообразования и десульфурации (Волынкина...).

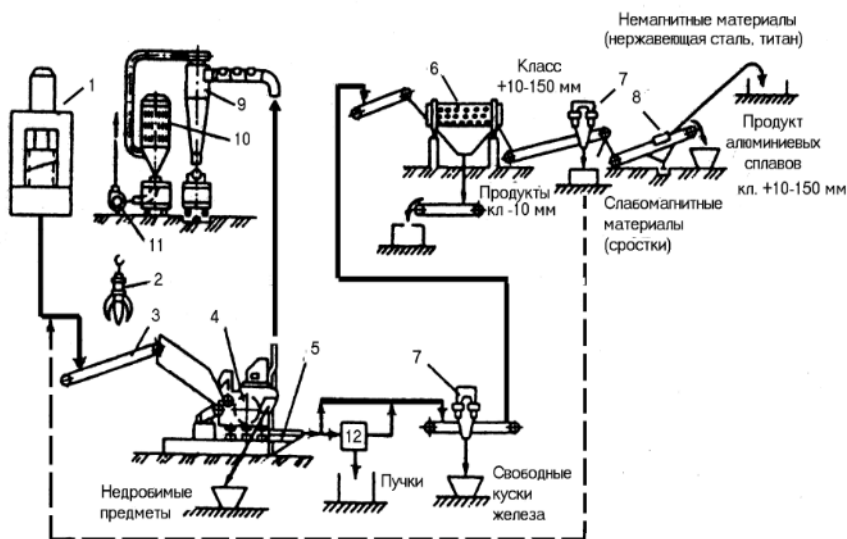
Вместе с тем основную долю отходов перерабатывают предприятия по производству вторичного алюминия. В западных странах в 90-х годах 20 в. они давали 35-40% всей продукции, причем темпы его роста превосходили выпуск первичного металла. Это обусловлено прежде всего расширением использования алюминия в автомобильной промышленности и для изготовления тары.

Комплексная линия переработки металлических алюминийсодержащих отходов включает следующие технологические операции: классификацию по крупности и видам исходного сырья, его фрагментизацию (резку на части), дробление с удалением недробимых предметов, аспирацию продуктов дробления, магнитную сепарацию в слабом и сильном магнитных полях, грохочение, электродинамическую сепарацию продуктов дробления (рис. 5.4).

Классификация используется для предварительной сортировки лома и других отходов на литейные (по внешнему виду изделия), габаритные (по размерам), деформируемые (по габаритным размерам и светлой окраске металла) и бытовые.

При *дроблении* лома получают смесь кусков цветных и черных металлов, неметаллических материалов крупностью до 150 мм. При этом предусматривается защита дробилок от поломок при попадании в них недробимых продуктов или пучков проволоки.

Предусматривается также, с использованием мощного воздушного потока системы пылеулавливания, выдувать из дробленого продукта мелкие неметаллические фракции (пыль, бумага, текстиль и т.п.).



**Рис. 5.4. Комплексная линия переработки отходов
алюминиевых сплавов:**

1 — фрагментатор; 2 — грейфер; 3 — конвейер; 4 — дробилка; 5 — питатель; 6 — грохот; 7 — магнитные сепараторы; 8 — ЭД-сепаратор; 9 — циклон; 10 — фильтр; 11 — вентилятор; 12 — устройство для удаления пучков

Магнитная сепарация в слабом магнитном поле предназначена для удаления из дробленой смеси кусков черного металла кл. 150-10 мм. Немагнитную часть рассеивают в барабанном грохоте. Надрешетный продукт вначале сепарируют в сильном магнитном поле для удаления сrostков ферромагнитных включений кл. 150-10 мм, а затем подвергают *электродинамической сепарации* для выделения из смеси неметаллических материалов, нержавеющей стали, титана и медных сплавов. Продукты дробления подают в барабанный грохот для классификации по крупности.

Современная практика использования подготовленного алюминиевого лома, принятая, например, в Финляндии, состоит в его загрузке в плавильную печь с жидким алюминием, легирование и рафинирование чернового металла, разливку готового продукта в слитки, пригодные для последующей обработки.

В последнее время все большее внимание уделяется утилизации алюминиевой тары. Относительная чистота последней по примесям делает ее использование особенно эффективным, позволяя экономить свыше 90% энергоресурсов, затрачиваемых для получения первичного алюминия. В США ежегодный возврат тары превышает 900 тыс. т, в Японии — более 190 тыс. т. В этих и других (Швеция, Швейцария, Германия, Норвегия) странах ежегодное увеличение ее сбора в середине 80-х гг. 20 в. достигало 63-91%.

5.4. Ртутьсодержащие отходы

Ртуть — единственный металл, при обычных температурах находящийся в жидком состоянии. Температура его плавления составляет $-39,8^{\circ}\text{C}$, кипения — $356,6^{\circ}\text{C}$.

Области применения ртути многочисленны. В частности, в электротехнике и радиотехнике ее используют для изготовления ртутных выпрямителей, ламп дневного света, ртутных кварцевых ламп, сухих элементов, измерительных приборов (термометров, манометров). При обработке золотосодержащих руд ртуть употребляется для амальгамации золота. В основной химической промышленности она выступает в качестве жидкого катода при производстве хлора и едкого натра. Объемы и структура потребления ртути в России (2001 г.) при производстве различной продукции составляли, т: хлора и едкого натра — 120-130; винилхлорида — 15-17; термометров — 24-25; разрядных ламп — 7-8; сверхчистых материалов — 5-7; в золотодобывающей промышленности — 3-4; в целом — 191-213.

Вместе с тем ртуть и ее соединения очень ядовиты, по токсичности относятся к веществам 1-го класса опасности (кн. 2, разд. 2.6.2.2). Поэтому общемировая тенденция сводится к повсеместному сокращению применения ртути, в частности в России с 866 т в 1989 г. до 280-300 т в 1991-2001 гг. (Янин).

Из данных по объему потребления ртути следует, что большая часть (3/4) ее отходов возникает в промышленном производстве. Остальные образуются после использования различных ртутьсодержащих приборов и устройств. Однако все публикации настоящего времени описывают именно те или иные технологии утилизации последних. В этой части острее всего стоит проблема демеркуризации ртутьсодержащих ламп, а также батарей и отработанных гальваноэлементов (ГЭ), Общее содержание ртути в этих отходах в России оценивается в 250 т.

Известно несколько технологий демеркуризации ртутьсодержащих отходов: механических, механико-химических, термических, термических с криоконденсацией.

Механико-химический способ применяется в Австралии для ртутьсодержащих осадков. Технология предусматривает их обработку цементной пылью и известью при 52-62°C в течение 12 ч при рН среды, равном 12. В результате ртуть связывается в нерастворимые гидроксиды, осадок становится безопасным для его захоронения в почве (Обработка...).

Для пришедших в негодность ртутных ламп наиболее эффективным способом является их *термовакuumное обезвреживание*, в России разработанное, в частности, НПК «Меркурий».

Особенность термовакuumной технологии — применение термической возгонки ртути, ее органических и неорганических соединений в печи с незначительным разрежением. Для сбора, транспортирования и переработки ламп используются герметичные контейнеры, вмещающие 200 или 350 этих изделий либо ~1500 или 2500 горелок ламп ДРА. Загруженный контейнер герметично закрывают, доставляют в центр демеркуризации, устанавливают на технологический модуль, и только затем крышка контейнера открывается внутрь установки. В ней при 300-400°C ртуть и ее соединения возгоняются и улавливаются в системе газоочистки. По термовакuumной технологии с 1991 г. за 10 лет внедрено более 35 установок демеркуризации ртутьсодержащих ламп.

Комплекс по переработке брака, созданный на электроламповом заводе г. Саранска, рассчитан на утилизацию 3 млн изделий в год (Картузов...).

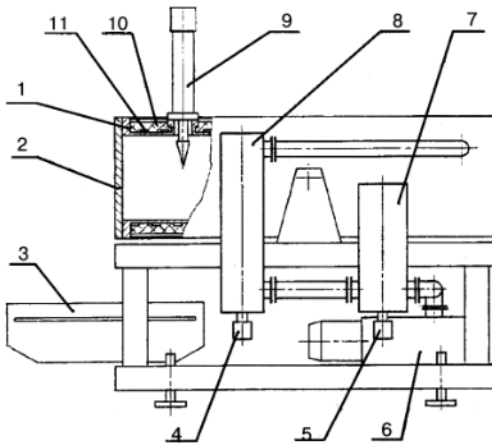
Термовакuumный способ пригоден также для отходов ртутьсодержащих батарей.

Интересно, что одна из немецких фирм применяет термовакuumную установку для утилизации до 30 т/год загрязненных маслом отходов механической обработки металлов (Wertstoffe...).

Термовакuumный с криоконденсацией способ демеркуризации положен в основу установки УРЛ-2М, созданной изобретателями г. Дубны (рис. 5.5). Он подходит для переработки люминисцентных ламп всех типов и других ртутьсодержащих отходов (термолиза, амальгам благородных металлов и др.).

Обрабатываемые люминисцентные лампы разрушают в демеркуриционной камере 1 установки с помощью специального ножа 9 повышенной прочности. Затем камеру вакуумируют, полученное ртутьсодержащее крошево нагревают до 380-450°C. Систему вакуумной откачки камеры образуют бустерный (усиливающий) паромасляный насос 7 и механический форвакуумный (для предварительной откачки)

**Рис. 5.5. Схема
установки УРЛ-2М:**



1 — демеркуризационная камера; 2 — крышка камеры; 3 — съемная мельница; 4 — съемный сборник ртути; 5 — силовой электрический шкаф; 6 — механический форвакуумный насос; 7 — бустерный насос; 8 — низкотемпературная ловушка; 9 — устройство для механического разрушения ламп; 10 — теплоизолятор; 11 — электронагреватель

насос 6. Вакуумирование камеры осуществляют через низкотемпературную ловушку 8 (НТЛ) со съемным сборником ртути 4. НТЛ является отличительной особенностью установки УРЛ-2М. Ее охлаждают до -60°C жидким азотом или, при необходимости, твердой углекислотой, получаемой при резком напуске в НТЛ сжиженной углекислоты из баллона. Для разрушения горелок ламп типа ДРЛ используют съемную мельницу 3, монтируемую на фланце камеры 1. В режиме демеркуризации ртутьсодержащих ламп фланец закрыт заглушкой. Производительность установки составляет 200 ламп/ч, содержание ртути в стеклобое $2,1 \text{ мг/м}^3$, в отходящих газах $3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/м}^3$.

Способ утилизации ламп, разработанный и внедренный Научно-исследовательским центром по проблемам управления ресурсосбережением и отходами, предусматривает их измельчение, нагревание стеклобоя для перевода ртути в парообразное состояние, очистку от нее технологических газов до санитарных норм. Метод позволяет на 95% удалить люминофор и выделить для вторичной цветной металлургии пять самостоятельных концентратов: алюминиевый (цокколи), медно-никелевый (выводы), медно-цинковый (латунные штыри), оловянно-свинцовый (припой) и свинцовый (ножки).

Исследования последнего времени за рубежом и в России позволили предложить технологии переработки люминесцентных ламп, основанные на том, что около 95-97% Hg в изделии, бывшем в эксплуатации, связано с люминофором и лишь 3-5% — со стеклом и прочими деталями. Эти данные лежат в основе способов демеркуризации ламп с использованием «сухих» и «холодных» технологических процессов. Их главная цель — максимальное полное выделение из лампы люминофора, основного носителя ртути.

Так, шведская фирма «MRT System» создала технологию утилизации отработавших ламп, основанную на процессе дробления и сепарации их в системе с пониженным давлением. В результате они разделяются на «чистое» стекло, алюминиевые цоколи, стеклянную смесь с включениями металлических частиц и на ртутьсодержащий люминофор. Его накапливают в особых емкостях. Ртуть из него выделяется в специальных дистилляторах. Технология используется в США, ряде европейских стран, Японии, Южной Кореи.

Известны также разработки американской фирмы «DYTEK», также основанные на холодной технологии. В соответствии с ними, лампа дробится в герметичных условиях на металлические детали и изоляцию, «чистое» стекло, ртутьсодержащий люминофор. Из последнего в блоке-реторте выделяется вторичная ртуть.

Отечественный аналог холодных технологий люминесцентных ламп основан на вибропневматическом разделении их на отдельные компоненты в системе с пониженным давлением (разработка ООО «НПП «Экотром»). Количество ламп, утилизируемых предприятием на установке «Экотром-2», превышает 7 млн штук в год. Она же используется на ряде других отечественных предприятий демеркуризации, начал ее экспорт (Польша, Украина). Технологический режим эксплуатации «Экотром-2» отвечает российским экологическим и санитарно-гигиеническим нормам (Тимошинин...).

Выпуск ртутьсодержащих гальванических элементов, прежде всего марганец-цинковых, начал четверть века тому назад. Потребность страны в них более 1 млрд штук в год. Сейчас они не утилизируются, поэтому ежегодно теряется около 20 тыс. т цинка, столько же марганца, 150 т ртути, 25 тыс. т железа.

Для переработки указанных отходов предлагается технологическая схема, на основе созданной в 80-х годах 20 в. опытно-промышленной установки, производительностью 170 кг/ч, мощностью 250 кВт. Схема предусматривает использование печи для нагрева ГЭ до 450°C при разрежении в ней до 50 Па и систему очистки технологического газа от пыли и ртути перед выбросом в атмосферу. Очистка включает циклон, фильтр-дожигатель, блок конденсаторов, сборник конденсата, блок адсорберов, газодувку. Фильтр-дожигатель должен обеспечивать финишную очистку от пыли и дожигание органических веществ до образования H_2O и CO_2 при температуре в его каналах 800-850°C. Вода и ртуть ожижаются при 35-40°C в блоке из пяти последовательно соединенных конденсаторов. Их разделение происходит в сборнике конденсата. Очистка от ртути реализуется в блоке из двух параллельных адсорберов с температурой газов на выходе 35-40°C (Борзых). Однако ни рассмотренная, ни какие-либо другие технологии утилизации ГЭ еще не реализованы.